

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XIX

№ 9

1977

УДК 541(64+14+127) : 546.72

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФОТОВОССТАНОВЛЕНИЯ  
ХЛОРНОГО ЖЕЛЕЗА В ТВЕРДОМ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ

Пожолок Т. В., Зайцева Н. И., Парийский Г. Б.,  
Топтыгин Д. Я.

Исследована кинетика фотовосстановления добавок хлорного железа в твердом ПММА под действием света с  $\lambda=313$ , 365 и 405 нм при 77 и 293° К и кинетика накопления макрорадикалов при 77° К ( $\lambda=365$  нм). Кинетика процессов определяется наличием распределения по величинам квантовых выходов расходования инициатора, что позволяет с единой точки зрения количественно описать закономерности исследованных реакций. Определены величины квантовых выходов фотовосстановления инициатора и образования радикалов, а также значения параметров распределения по величинам квантовых выходов. Сделан вывод о том, что существование распределения связано с протеканием темновых стадий в ходе фотовосстановления добавки в неоднородной по свойствам полимерной матрице.

Фотовосстановление добавок хлорного железа широко используется для инициирования свободно-радикальных процессов в жидкой фазе. В наших работах [1–4] фотовосстановление добавок  $\text{FeCl}_3$  под действием света с  $300 \leq \lambda \leq 405$  нм было применено для генерирования свободных радикалов в твердых полимерах. В настоящее время в литературе имеются лишь отрывочные сведения о кинетических закономерностях фотовосстановления добавок  $\text{FeCl}_3$  и образования радикалов в твердой фазе — ПММА. В работе [5] было показано, что начальная скорость фотовосстановления инициатора под действием полихроматического света при комнатной температуре пропорциональна интенсивности падающего света и начальной концентрации добавки  $[\text{FeCl}_3]_0$ . На глубоких стадиях процесса эффективный квантовый выход фотовосстановления инициатора уменьшается в 15 раз. В работе [4] установлено, что при 77° К начальная скорость образования свободных радикалов в ПММА пропорциональна интенсивности падающего света. В настоящей работе рассмотрены кинетические особенности фотовосстановления добавок хлорного железа в ПММА под действием света различного спектрального состава при 77 и 293° К, а также исследованы кинетика накопления радикалов при 77° К.

В работе использовали ПММА с  $M_v=120\,000$  (I) и  $M_v=1\,120\,000$  (II), очищенный от мономера переосаждением растворов в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  метанолом. Пленки с добавками  $\text{FeCl}_3$  ( $l=10$ — $12$  мкм) получали из раствора ПММА и хлорного железа в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Начальную концентрацию  $\text{Fe}^{3+}$  определяли по методике, описанной в [1], и спектрофотометрически. Образцы вакуумировали для удаления кислорода и остатков растворителя, ампулы заполняли гелием до  $p_{\text{He}}=600$  тор. Облучение проводили светом лампы ДРШ-1000, выделяя комбинацией светофильтров линии с  $\lambda=313$ , 365 и 405 нм, интенсивность света  $I_0$ , которых, измеренная ферриоксалатным актинометром, равна  $1,58 \cdot 10^{16}$ ;  $3,3 \cdot 10^{16}$ ;  $1,83 \cdot 10^{16}$  кв/см<sup>2</sup>·сек соответственно. Спектры ЭПР радикалов регистрировали на радиоспектрометре ЭПР-20 ИХФ. Оптические спектры пленок ПММА снимали на спектрофотометре «Specord UV-Vis».

Согласно данным работы [5], хлорное железо в ПММА присутствует в виде комплексов  $\text{RH...FeCl}_2^+$  и  $\text{FeCl}_4^-$ , имеющих различные полосы поглощения с разными коэффициентами экстинкции  $\varepsilon$ . На рис. 1, а приведен спектр поглощения хлоридных комплексов трехвалентного железа в пленках ПММА и показано его изменение в ходе облучения светом с  $\lambda=365 \text{ нм}$  при  $77^\circ\text{K}$  в атмосфере гелия. В спектре наблюдаются полосы с  $\lambda_{\max}=315$  и  $365 \text{ нм}$ , которые не перекрываются с областью поглощения полимера ( $200\text{--}280 \text{ нм}$ ) и представляют собой полосы поглощения добавки. По положению максимума эти полосы совпадают с полосами поглощения комплексных ионов  $\text{FeCl}_4^-$  в разных средах. Интенсивность

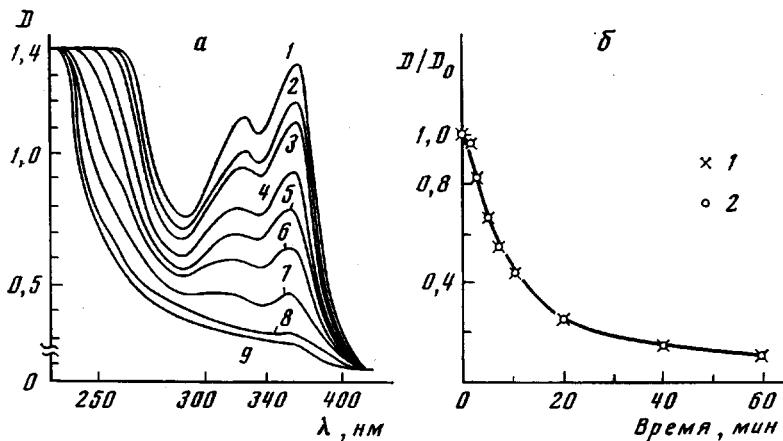
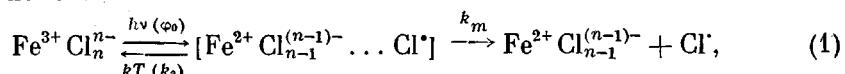


Рис. 1. а – Изменение спектров поглощения хлоридных комплексов железа в ПММА в процессе фотолиза в вакууме,  $\lambda=365 \text{ нм}$ ,  $[\text{FeCl}_3]_0=0,137 \text{ моль/кг}$ ,  $77^\circ\text{K}$ : 1 – исходный спектр; времена облучения: 2 – 2; 3 – 3; 4 – 5; 5 – 7; 6 – 10; 7 – 20; 8 – 40; 9 – 60 мин.; б – изменение относительной величины оптической плотности добавки на длинах волн 340 (1) и 365 нм (2),  $77^\circ\text{K}$ ,  $\lambda=365 \text{ нм}$

полосы для  $\text{FeCl}_2^+$  ( $\lambda_{\max}=340 \text{ нм}$ ) в жидкой фазе в несколько раз ниже интенсивности полосы  $\text{FeCl}_4^-$  [6], поэтому в спектрах она маскируется. Из рисунка видно, что при низкой температуре происходит быстрое фотовосстановление добавки. На рис. 1, б показано, как в ходе фотолиза изменяются относительные величины оптической плотности добавки на длинах волн 340 и 365 нм, полученные из рис. 1, а с учетом поглощения и рассеяния света на разных длинах волн аппаратурой для низкотемпературных спектрометрических измерений. Однаковое изменение этих величин показывает, что основной вклад в оптическую плотность добавки вносят ионы  $\text{FeCl}_4^-$ , и поэтому можно считать, что изменение оптической плотности на  $\lambda=365 \text{ нм}$  пропорционально, в основном, изменению концентрации этих ионов.

За кинетикой выгорания  $\text{FeCl}_3$  следили по уменьшению оптической плотности  $D$  при  $\lambda_{\max}=365 \text{ нм}$ . Процесс фотовосстановления хлоридных комплексов железа и образования атомов хлора можно представить следующей схемой:



где  $\phi_0$  – квантовый выход образования клетки  $[\text{Fe}^{2+} \text{Cl}_{n-1}^{(n-1)-} \dots \text{Cl}^-]$ , неустойчивого промежуточного состояния,  $k_2$  – константа скорости обратной темновой реакции «схлопывания» клетки в исходный комплекс  $\text{Fe}^{3+}\text{Cl}_n^{n-}$ ,  $k_m$  – константа скорости миграции атомов хлора из клетки. Скорость выгорания хлоридных комплексов железа, которые условно обозначим че-

рез  $\text{FeCl}_3$ , запишется выражением

$$-\frac{d[\text{FeCl}_4^-]}{dt} = \frac{\varphi_0 k_m}{(k_2 + k_m) l} I_0 (1 - 10^{-\varepsilon_{\text{FeCl}_4^-} l}) = \frac{\varphi_0 \beta}{l} I_{\text{погл}} = \frac{\varphi}{l} I_{\text{погл}}, \quad (2)$$

где  $\beta$  — вероятность выхода атомов Cl из клетки,  $\varphi_0$  — первичный квантовый выход фотовосстановления  $\text{FeCl}_4^-$ ,  $I_0$  и  $I_{\text{погл}}$  — интенсивность падающего и поглощенного света,  $\varphi = \varphi_0 \beta$  — квантовый выход выгорания  $\text{FeCl}_3$ , или образования атомов Cl, определяемый экспериментально,  $l$  — толщина образцов, см.

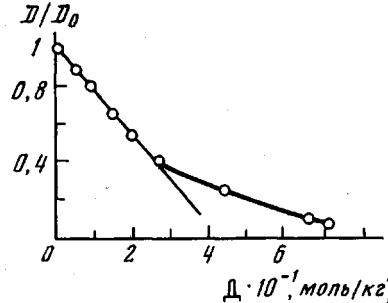


Рис. 2

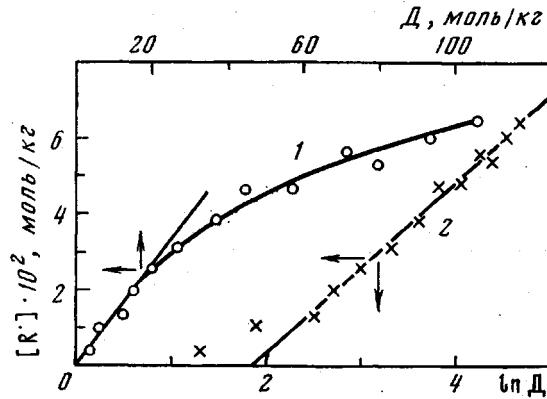


Рис. 3

Рис. 2. Кинетические кривые изменения оптической плотности пленки ПММА;  $[\text{FeCl}_3]_0 = 0,137$  моль/кг при облучении  $\lambda = 365$  нм,  $77^\circ$  К, в координатах уравнения (4)

Рис. 3. Кинетика накопления радикалов в ПММА;  $[\text{FeCl}_3]_0 = 0,137$  моль/кг,  $77^\circ$  К при облучении светом  $\lambda = 365$  нм в координатах уравнений: 1 — (6), 2 — (13)

Заменяя в уравнении (2)  $[\text{FeCl}_4^-]$  на величину оптической плотности (исходной  $D_0$  и текущей  $D$ ), которая характеризует изменение числа частиц в образце в ходе фотовосстановления добавки в твердом полимере, и интегрируя это выражение, получим

$$D = D_0 - \varepsilon \varphi \int_0^t I_{\text{погл}} dt \quad (3)$$

или

$$\frac{D}{D_0} = 1 - \frac{\varphi \varepsilon D'}{D_0} = 1 - \frac{\varphi D}{[\text{FeCl}_4^-]_0}, \quad (4)$$

где  $D'$  — доза (количество) света, поглощенного образцом с поверхностью  $1 \text{ см}^2$  и толщиной  $l$  к моменту времени  $t$ , а  $D$  — доза, рассчитанная для  $1 \text{ см}^3$  образца, определяемая из кинетической кривой изменения оптической плотности. По этому уравнению можно определить величину квантового выхода фотовосстановления ионов  $\text{FeCl}_4^-$ , однако для этого необходимо знать исходную концентрацию ионов  $[\text{FeCl}_4^-]_0$ . Ее можно было бы определить из спектра поглощения добавки при известном коэффициенте экстинкции ионов  $\text{FeCl}_4^-$  в ПММА. Однако эта величина  $\varepsilon_{\text{FeCl}_4^-}$  неизвестна, поэтому приходится делать некоторые предположения о составе хлоридных комплексов железа в образце. Так же, как и в работе [5], мы предполагаем, что хлорное железо в ПММА содержится в виде двух форм  $\text{RH...FeCl}_2^{2+}$  и  $\text{FeCl}_4^-$ , и концентрации обеих форм равны и составляют  $0,5 [\text{FeCl}_3]_0$ .

На рис. 2 приведены анаморфозы кинетических кривых выгорания добавки под действием света с  $\lambda = 365$  нм при  $77^\circ$  К в координатах уравнения (4). Как видно из рисунка, кинетика выгорания добавки описы-

вается уравнением (4) до 50–60% изменения оптической плотности, а затем процесс резко замедляется. Аналогичные закономерности наблюдаются при построении анаморфоз кинетических кривых изменения оптической плотности в координатах уравнения

$$\lg \left( \frac{10^{D_0} - 1}{10^D - 1} \right) = \varphi e I_0 t = k_0 t, \quad (5)$$

которое получено при интегрировании уравнения (2). Из начальных участков этих анаморфоз были определены значения  $k_0$  в пленках ПММА при облучении их светом разного спектрального состава и разной интенсивности при 77 и 293°К. Эти данные приведены в табл. 1, из которой

Таблица 1

Величины констант скорости выгорания  $\text{FeCl}_3$   $k_0$  в твердом ПММА-1,  
[ $\text{FeCl}_3$ ]<sub>0</sub>=0,137 моль/кг

$T, ^\circ\text{K}$	$\lambda, \text{ нм}$	$I_{\text{облуч}}, \% I_0$	$k_0 \cdot 10^3, \text{ сек}^{-1}$	$T, ^\circ\text{K}$	$\lambda, \text{ нм}$	$I_{\text{облуч}}, \% I_0$	$k_0 \cdot 10^3, \text{ сек}^{-1}$
293	365	100	1,4	77	365	17	0,3
	313	100	1,4		313	100	1,5
	405	100	0,23		313	58	0,78
77	365	100	1,5		313	6	0,14
	365	58	0,92		405	100	0,26
					405	6	0,02

Таблица 2

Величины квантовых выходов фотовосстановления  $\text{FeCl}_3$  в ПММА-1,  
[ $\text{FeCl}_3$ ]<sub>0</sub>=0,137 моль/кг

$T, ^\circ\text{K}$	$\lambda, \text{ нм}$	$\Phi \cdot 10^3$	$\bar{\Phi} \cdot 10^3$	$\Phi_{\text{мин}} \cdot 10^4$	$\Phi_{\text{макс}} \cdot 10^3$	$\Delta S$
77	365	1,7	1,6	2,5	4,7	3
293	365	1,7	—	—	—	—
293*	365	2,1	2,0	1,2	8,5	4
77	313	4,1	3,8	5,6	11	3
77	313	4,0	3,8	5,6	11	3
293	313	4,4	4,8	3,3	19	4
77	405	1,5	1,1	1,8	3,1	3
293	405	1,8	—	—	—	—

\* ПММА-II, [FeCl<sub>3</sub>]<sub>0</sub>=0,198 моль/кг.

следует, что величины  $k_0$  прямо пропорциональны  $I_0$  при 77°К при облучении образцов светом с  $\lambda=313, 365$  и  $405$  нм. Увеличение значений  $k_0$  для  $\lambda=313$  и  $365$  нм при уменьшении температуры облучения обусловлено увеличением оптической плотности при охлаждении образцов от 293 до 77°К.

В табл. 2 приведены величины начальных квантовых выходов фотовосстановления  $\text{FeCl}_3$ ,  $\Phi$  в ПММА под действием света разного спектрального состава при 77 и 293°К. Величина  $\Phi$  вычислена из начального участка зависимости в координатах уравнения (4). В пределах точности измерений значения  $\Phi$  не зависят от температуры и немного увеличиваются при уменьшении длины волны действующего света. По порядку величины они равны  $(1-4) \cdot 10^{-3}$  и в 40–100 раз меньше, чем в растворах [7]. Такое различие величин  $\Phi$  для твердой и жидкой фаз ( $\Phi=0,1$ ), возможно, связано с сильным влиянием жесткой полимерной матрицы на процесс выхода атомов хлора из клетки.

Кинетика накопления радикалов при фотовосстановлении инициатора должна описываться уравнением

$$[R^\cdot] = \beta^* \varphi D = \varphi^* D, \quad (6)$$

где  $[R^\cdot]$  — концентрация радикалов,  $\varphi^*$  — квантовый выход образования радикалов в ходе выгорания добавки. На рис. 3 приведена анаморфоза кинетической кривой накопления радикалов в ПММА при  $77^\circ\text{K}$  в координатах уравнения (6). Из начального участка этой зависимости было определено значение  $\beta^*=0,8$  ( $\varphi^*=1,3 \cdot 10^{-3}$ ), которое близко к величине  $\beta^*=1$ .

Однако с ростом степени превращения  $\text{FeCl}_3$  процесс значительно замедляется и наблюдается отклонение от зависимости, представленной уравнением (6).

Итак, кинетические кривые выгорания хлорного железа при  $77$  и  $293^\circ\text{K}$  и накопления радикалов ( $77^\circ\text{K}$ ) удается описать в координатах уравнений (4)–(6) только на неглубоких стадиях, так как скорость этих процессов быстро уменьшается с увеличением степени превращения инициатора. Мы предположили, что причина такого явления заключается в наличии распределения по величинам квантовых выходов фотовосстановления добавки  $\varphi_0 \beta$ , которое возникает из-за структурной неоднородности полимерной матрицы. Неизотропность свойств полимера, как показано в [8], приводит к тому, что реакционные центры находятся в кинетически неэквивалентных условиях. Согласно [8], кинетика твердофазных радикальных реакций объясняется с помощью модели, по которой образец представляет собой набор зон, в которых скорости реакций различаются в широких пределах. Различие в скоростях реакций в зонах может быть связано с различием в величинах энергетических барьеров или стерических факторов. Использование такой модели позволило в работе [9] количественно описать процесс инициированного окисления твердого полистирола.

Аналогично [9] предположим, что для фотохимического процесса восстановления  $\text{FeCl}_4^-$  существует распределение по эффективным квантовым выходам в виде

$$\varphi = \varphi_0 \beta = e^S, \quad (7)$$

а параметр  $S$  распределен по образцу равномерно в интервале значений от  $S_1$  до  $S_2$ . Тогда макроскопическую характеристику любой величины  $X$ , описывающей процесс, можно найти из соотношения

$$X = \frac{1}{\Delta S} \int_{S_1}^{S_2} x(S) dS, \quad (8)$$

где  $x(S)$  — значение величины  $X$  в зоне реакции; параметр  $S$  постоянен.

Процесс фотовосстановления инициатора в зоне будет определяться соотношением (4). Подставляя его в уравнение (8), получим выражения, описывающие кинетику выгорания добавок  $\text{FeCl}_3$ . На начальном участке, пока  $\text{FeCl}_4^-$  есть во всех зонах,  $\varphi_{\max} D < [\text{FeCl}_4^-]_0$ , изменение оптической плотности линейно зависит от дозы

$$\begin{aligned} \frac{D}{D_0} &= \frac{1}{\Delta S} \int_{S_1}^{S_2} (1 - e^S D / [\text{FeCl}_4^-]_0) dS = 1 - \frac{1}{\Delta S} (e^{S_2} - e^{S_1}) D / [\text{FeCl}_4^-]_0 = \\ &= 1 - \frac{\varphi_{\max} - \varphi_{\min}}{\ln(\varphi_{\max}/\varphi_{\min})} \cdot \frac{D}{[\text{FeCl}_4^-]_0} = 1 - \frac{\varphi D}{[\text{FeCl}_4^-]_0} \end{aligned} \quad (9)$$

На более глубоких стадиях превращения, когда  $\varphi_{\max} D > [\text{FeCl}_4^-]_0$ , кинетика фотовосстановления хлорного железа выражается зависимостью

$$\frac{D}{D_0} = -\frac{1}{\Delta S} \int_{S_1}^{\ln([FeCl_4^-]_0/\Delta)} (1 - e^{S_1} \Delta / [FeCl_4^-]_0) dS =$$

$$= -\frac{1}{\Delta S} \left[ \ln \frac{\Delta}{[FeCl_4^-]_0} + S_1 + \frac{e^{S_1} \Delta}{[FeCl_4^-]_0} + 1 \right], \quad (10)$$

которая при малом  $e^{S_1} \Delta / [FeCl_4^-]_0$  преобразуется в прямую в координатах  $D/D_0 - \ln(\Delta / [FeCl_4^-]_0)$

$$\frac{D}{D_0} = -\frac{1}{\Delta S} (S_1 + 1) - \frac{1}{\Delta S} \ln(\Delta / [FeCl_4^-]_0) \quad (11)$$

На рис. 4 приведены экспериментальные данные, построенные в координатах уравнения (11). Из наклона и отсечения прямых найдены значения  $\Phi_{\max}$ ,  $\Phi_{\min}$ ,  $\Delta S$  (табл. 2). Подставляя эти значения в (9), получим ве-

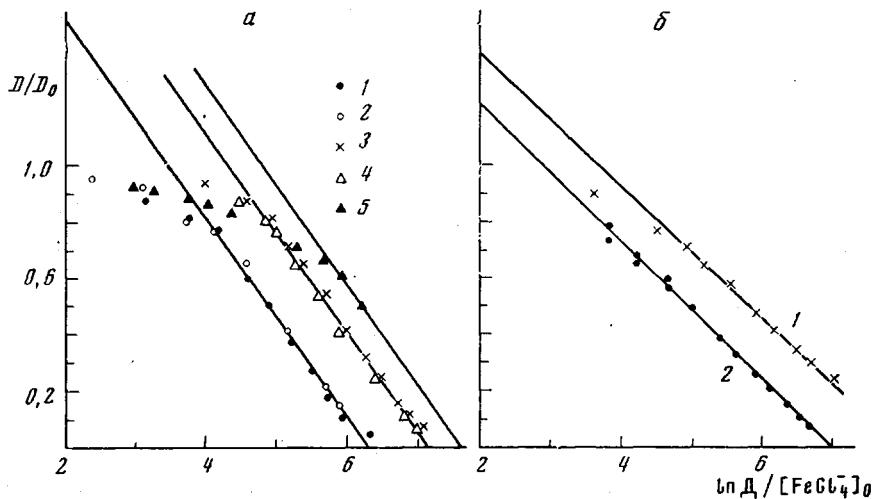


Рис. 4. Анаморфозы кинетических кривых изменения оптической плотности пленки ПММА в ходе фотолиза в вакууме:

а: 77° К; ПММА-І: 1, 2 — 313; 3, 4 — 365; 5 — 405 нм; б: 293° К; 1 — ПММА-І — 313 нм; 2 — ПММА-ІІ — 365 нм; ПММА-І —  $[FeCl_4^-]_0 = 0,137$  моль/кг, ПММА-ІІ —  $[FeCl_4^-]_0 = 0,198$  моль/кг

личину  $\bar{\varphi}$ , которая удовлетворительно совпадает со значениями  $\varphi$ , определенными из начальных участков зависимостей, описывающих процесс с позиций гомогенной кинетики.

Кинетика накопления радикалов рассчитывается аналогичным образом. Образование радикалов в зоне определяется выражением (6). Параметры  $S_1^*$  и  $S_2^*$ , характеризующие распределение величины  $\varphi^*$ , находятся из соотношения  $\varphi^* = e^S$ . Используя эти условия, из уравнения (8) получим линейный закон накопления радикалов на начальном участке

$$[R^*] = \frac{1}{\Delta S} \int_{S_1}^{S_2} \varphi^* \Delta dS = \frac{1}{\Delta S} \int_{S_1}^{S_2} e^S \Delta dS = \frac{1}{\Delta S} \Delta (\varphi_{\max}^* - \varphi_{\min}^*) \approx$$

$$\approx \frac{1}{\Delta S} \Delta \dot{\varphi}_{\max} = \bar{\varphi}^* \Delta \quad (12)$$

При больших степенях выгорания добавки кинетика образования радикалов описывается более сложным законом

$$[\dot{R}] = \frac{1}{\Delta S} \left[ \int_{S_1}^{\ln([R]_{ct}/D)} e^s D ds + \int_{\ln([R]_{ct}/D)}^{S_2} [R]_{ct} ds \right] =$$

$$= \frac{[R]_{ct}}{\Delta S} [(1+S_2) + \ln D - \ln [R]_{ct} - e^{S_1} D], \quad (13)$$

и если член  $e^{S_1} D$  мал, то  $[\dot{R}]$  линейно связана с логарифмом дозы, что наблюдается экспериментально (рис. 3, кривая 2). Уравнение (13) можно переписать как

$$\frac{[R]}{[R]_{ct}} = \frac{1}{\Delta S} (1+S_2) + \frac{1}{\Delta S} \ln(D/[R]_{ct}), \quad (14)$$

где  $[R]_{ct}$  — предельная концентрация радикалов. Из наклона зависимости  $[R]/[R]_{ct} - \ln(D/[R]_{ct})$  находим величину  $\Delta S = 2,9$ , которая равна ширине распределения величины  $\varphi$ , характеризующей процесс фотовосстановления  $\text{FeCl}_3$ . Из наклона и отсечения прямой в координатах  $[R] - \ln D$  (рис. 3, кривая 2) находим величины:  $[R]_{ct}/\Delta S = 2,25 \cdot 10^{-2}$  моль/кг,  $[R]_{ct} = 6,6 \cdot 10^{-2}$  моль/кг,  $\varphi^*_{\max} = 3,8 \cdot 10^{-3}$ . По известным величинам получим из соотношения  $\varphi^*_{\max}/\Delta S = -\bar{\varphi} = 1,3 \cdot 10^{-3}$ , которая совпадает со значением  $\varphi^* = \beta^* \varphi$ , определенным из зависимости (6), откуда следует, что величина  $\beta^*$  постоянна во всех зонах. Оцененная из (13)  $[R]_{ct} = 6,6 \cdot 10^{-2}$  моль/кг также удовлетворительно совпадает с  $[R]_{ct} = 6,4 \cdot 10^{-2}$  моль/кг, определенной из кривой накопления радикалов.

Резюмируя изложенный материал, следует отметить, что использование представлений о полимере как неоднородной среде, в разных участках которой различен квантовый выход образования атомов хлора, позволило нам количественно описать экспериментально наблюдаемые кинетические закономерности образования макрорадикалов. Значения параметра  $\varphi^*$ , описывающего этот процесс, определенные из разных участков кривой накопления радикалов, совпали. Одно и то же значение параметра  $\Delta S$ , характеризующего ширину распределения, получено из кинетических кривых накопления радикалов и изменения оптической плотности добавок инициатора, обработанных в предположении, что хлорное железо в ПММА присутствует в виде двух типов комплексов  $\text{RH...FeCl}_2^+$  и  $\text{FeCl}_4^-$ , и фотохимически активным является комплекс  $\text{FeCl}_4^-$ . Такая модель подтверждается следующим экспериментом. После фотовосстановления инициатора при  $77^\circ\text{K}$  ( $D/D_0 < 0,1$ ) и достижения предельной концентрации радикалов образец был разморожен до комнатной температуры в инертной атмосфере (рис. 5, кривая 1). При этом наблюдается частичное восстановление исходного спектра поглощения ионов  $\text{FeCl}_4^-$  ( $D_{0, \text{повт.}} = 0,7 - 0,8 D_0$ ). Повторное облучение образца при  $77^\circ\text{K}$  приводит к возобновлению радикалообразования (рис. 5, кривая 2) с начальной скоростью  $w_{0, \text{повт.}} = 0,6 w_0$  до  $[R]_{ct, \text{повт.}} = 0,6 [R]_{ct, 0}$ . В инертной атмосфере такой процесс может быть связан, по-видимому, с образованием фотохимически активной формы  $\text{FeCl}_4^-$  из неактивной формы хлоридных комплексов  $\text{Fe}^{3+}$  по реакции

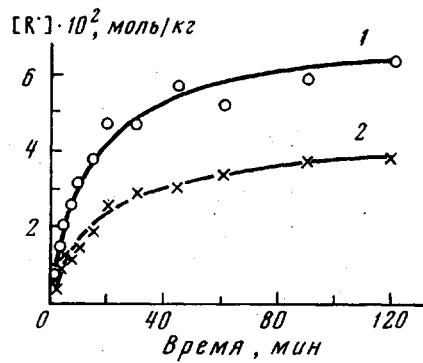


Рис. 5. Кинетические кривые накопления радикалов в ПММА,  $[\text{FeCl}_3]_0 = 0,137$  моль/кг при облучении светом  $\lambda = 365$  нм,  $77^\circ\text{K}$ : 1 — исходный образец; 2 — после разогревания облученной пленки до  $293^\circ\text{K}$

В рамках рассматриваемой модели это означает, что реакция (15) приводит к равновероятному распределению ионов  $\text{FeCl}_4^-$  по зонам. Частичная диффузия  $\text{HCl}$  из образца приводит, по-видимому, к тому, что вновь образовавшаяся форма  $\text{FeCl}_4^-$  составляет примерно 0,6  $[\text{FeCl}_4^-]$ .

Анализируя более детально процесс фотовосстановления хлоридных комплексов  $\text{Fe}^{3+}$  в ПММА, можно сделать вывод о том, что наличие экспоненциального распределения по квантовым выходам фотовосстановления связано с протеканием двух термических стадий: темновой реакции «схлопывания» клетки в исходный комплекс  $k_2$  и миграции атомов хлора из клетки  $k_m$ , на которые оказывает сильное влияние неоднородность полимерной матрицы.

Подобный количественный подход к исследованию фотохимических процессов расходования инициаторов в твердых полимерах в данной работе применен впервые, и нам представляется вероятным, что он может оказаться универсальным и применимым для широкого круга инициаторов и различных полимеров с высокими температурами стеклования.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
11.1.1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Я. Давыдов, Г. Б. Парицкий, Д. Я. Топтыгин, Изв. АН СССР, серия химич., 1974, 1747.
2. Г. Б. Парицкий, Л. М. Постников, Е. Я. Давыдов, Д. Я. Топтыгин, Высокомолек. соед., A16, 482, 1974.
3. Д. Я. Топтыгин, Г. Б. Парицкий, Е. Я. Давыдов, О. А. Леднева, Ю. А. Михеев, Высокомолек. соед., A14, 1534, 1972.
4. Г. Б. Парицкий, Е. Я. Давыдов, Н. И. Зайцева, Д. Я. Топтыгин, Изв. АН СССР, серия химич., 1972, 281.
5. Т. С. Поправко, Ю. А. Михеев, Д. Я. Топтыгин, Л. С. Заикова, Высокомолек. соед., A18, 679, 1976.
6. G. A. Gamlen, D. O. Jordan, J. Chem. Soc., 1953, 1435.
7. G. J. Brealey, N. Uri, J. Chem. Phys., 20, 257, 1952.
8. А. И. Михайлов, А. И. Большаков, Я. С. Лебедев, В. И. Гольданский, Физика твердого тела, 14, 1172, 1972.
9. О. Н. Карпухин, Т. В. Похолок, Высокомолек. соед., A15, 2210, 1973.